



52

Deutsche Kl.: 45 I, 9/12
12 p. 4/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 567 044

Aktenzeichen: P 15 67 044.7 (P 39141)

Anmeldetag: 5. April 1966

Offenlegungstag: 13. August 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 6. April 1965

33

Land: Frankreich

31

Aktenzeichen: 12116

54

Bezeichnung: Pestizides, insbesondere herbizides Mittel

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Produits Chimiques Pechiney Saint Gobain, Paris

Vertreter: Wuesthoff, Dr.-Ing. F.; Puls, Dipl.-Ing. G.;
v. Pechmann, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. E.; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt. Guillot, Jean Claude, Eaubonne; Poignant, Pierre, Lyon, Rhone;
de Lesseux, Bazelaire, RUEIL-MALMAISON (Frankreich)

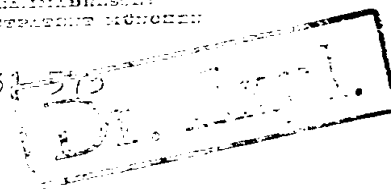
Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 10. 6. 1969

DT 1 567 044

DR. ING. F. WUESTHOFF
Dipl. Ing. G. PULE
DR. R. PECHMANN
PATENTANWÄLTE

DEUTSCHER
SCHWEDISCHER
TELEFON 22 92 51
TELEGRAMMADRESSE:
PROTECTORAT MÜNCHEN

1A-34-575



B e s c h r e i b u n g

zu der Patentanmeldung

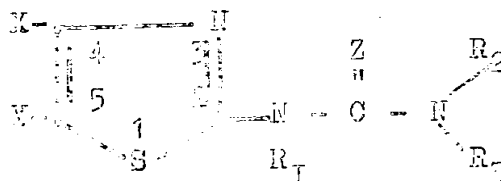
Produits Chimiques BOCHILEY-SAINT-GOBAIN
16, Avenue Matignon, Paris (8^e) Frankreich

betreffend

Pestizide, insbesondere herbizide Mittel.

Die Erfindung betrifft Pestizid, insbesondere
herbizid wirksame Thiazolderivate, sowie ihre Her-
stellung.

Die erfindungsgemässen Thiazolderivate entsprechen
der allgemeinen Formel



000533/1963

BAD ORIGINAL

worin X und x gleich oder verschieden sein können und wasserstoff ein Halogenatom, einen Thiocyanat-, Cyan-, Carboxyl-, Alkoxy-carbonyl-, Amino-, Hydroxyl- oder hydroxylalkylrest, einen gegebenenfalls halogenierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen; einen gegebenenfalls halogenierten Aryl-, Alkylaryl-, Alkoxyaryl- oder Aryloxyrest oder einen Alkylaryloxyrest bedeuten,

Z ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet,

R' wasserstoff, einen Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl-, Alkenoxy- oder Alkinylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls halogenierten Alkylacyl- oder Arylacylrest, einen Alkylarylacyl- oder Alkoxyarylacylrest bedeutet,

R₂ und R₃ wasserstoff, einen Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl-, Alkenoxy- oder Alkinylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls halogenierten Alkylaryl- oder Arylrest oder einen Aryloxyrest bedeuten, mit der Einschränkung, daß R₂ und R₃ nicht gleichzeitig in derselben Verbindung wasserstoff bedeuten.

Die erfindungsgemassen Verbindungen können je nach der Art der Substituenten R₁, R₂ und R₃ nach verschiedenen Verfahren synthetisiert werden.

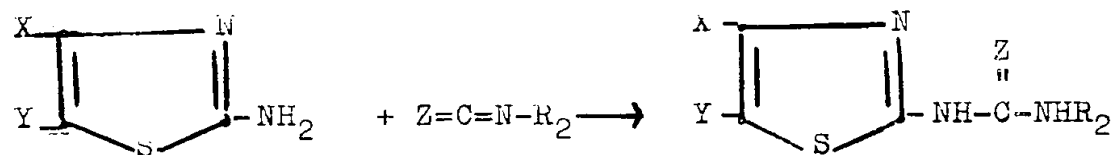
009833/1895

BAD ORIGINAL

Die folgenden Verfahren seien lediglich als Beispiel für die verschiedenen Herstellungsverfahren angeführt:

1. Wenn zwei der drei Reste R_1 , R_2 und R_3 , z.B. R_1 und R_3 Wasserstoff bedeuten und R_2 einen Alkylrest, einen gegebenenfalls halogenierten Aryl- oder Alkylarylrest bedeutet, können folgende zwei Darstellungsmethoden angewendet werden:

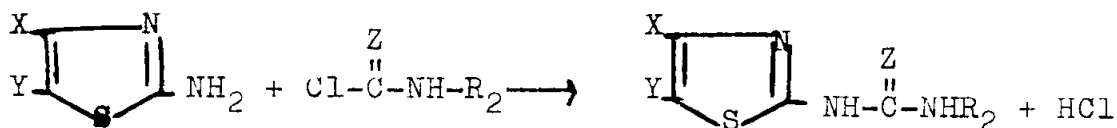
a) Einwirkung eines Alkyl- oder Arylisocyanats oder eines Alkyl- oder Arylthiocyanats auf ein durch X und/oder Y entsprechend substituiertes 2-Aminothiazol, gemäß der Umsetzungsgleichung



b) Einwirkung eines monosubstituierten Carboaminsäure- oder Thiocarboaminsäurehalogenids, vorzugsweise des Chlorids, auf 2-Aminothiazol in Gegenwart eines Akzeptors für die freigesetzte Säure, gemäß der Umsetzungsgleichung

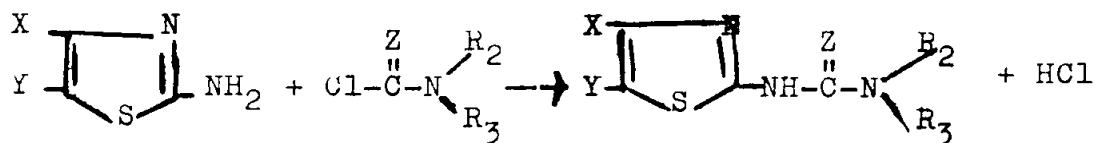
009833/1895

BAD ORIGINAL



2. Wenn nur einer der drei Reste R_1 , R_2 und R_3 z.B. R_1 Wasserstoff und R_2 und R_3 einen Alkylrest, einen gegebenenfalls halogenierten Aryl- oder Alkylarylrest bedeutet, kann nach folgenden Verfahren weitergearbeitet werden:

Einwirkung eines substituierten Carbaminsäure- oder Thiocarbaminsäurehalogenids, vorzugsweise des Chlorids, dessen Substituenten R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung haben, auf ein entsprechend substituiertes 2-Aminothiazol in Gegenwart eines Akzeptors für die freigesetzte Säure, entsprechend der Umsetzungsgleichung



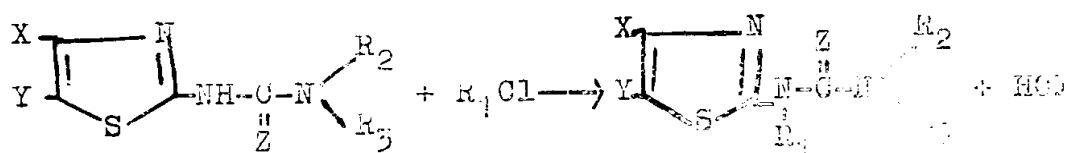
3. Wenn R_1 einen gegebenenfalls halogenierten Alkylacyl- oder Arylacylrest, einen Alkylarylacyl- oder Alkoxyarylacylrest bedeutet und R_2 und R_3 Wasserstoff,

009833/1895

BAD ORIGINAL

einen Alkylrest, einen gegebenenfalls halogenierten Aryl- oder Alkylarylrest bedeuten, mit der Einschränkung, daß R_2 und R_3 nicht gleichzeitig Wasserstoff in derselben Verbindung darstellen, kann folgende Darstellungsweise angewendet werden:

Einwirkung eines aliphatischen oder aromatischen Säurehalogenids, vorzugsweise eines Säurechlorids $R_1\text{Cl}$ auf das gemäß der Darstellungsweise 1 oder 2 hergestellte Thiazolyiharnstoff- oder Thiazolylthioharnstoffderivat, gemäß der Umsetzungsgleichung



Die angeführten Umsetzungen, bei denen eine Wasserstoffsäure freigesetzt wird, werden zweckmässig in Gegenwart eines Säureakzeptors, z.B. eines tert. Amins wie z.B. Triäthylamin, Dimethylanilin oder Pyridin durchgeführt.

Die erfindungsgemässen Derivate des Thiazolylharnstoffs oder Thiazolylthioharnstoffs sind im allgemeinen feste Stoffe und in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Dimethylsulfoxyd, Dimethylformamid, Pyridin,

000000/1000

BAD ORIGINAL

Tetrahydrofuran und Acetonitril annehmbar löslich.

Die folgenden Verbindungen entsprechen der oben angegebenen allgemeinen Formel und sind Beispiele für die erfindungsgemäße, neuartige Verbindungsklasse:

N-(2-Thiazolyl)-N'-methylharnstoff

N-(2-Thiazolyl)-N'N'-dimethylharnstoff

N-(2-Thiazolyl)-N'-methyl-N'-methoxyharnstoff

N-(2-Thiazolyl)-N'-phenylharnstoff

N-(2-Thiazolyl)-N'-methyl-N'-propenylharnstoff

N-(2-Thiazolyl)-N-benzoyl-N'N'-dimethylharnstoff

N-(2-Thiazolyl)-N-methyl-N'-phenoxyharnstoff

N-(2-Thiazolyl)-N-butenyl-N'-ethylharnstoff

N-(2-Thiazolyl)-N-trichloracetyl-N'-butylharnstoff

N-(5-Chlor-2-thiazolyl)-N'N'-dimethylharnstoff

N-(5-Chlor-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff

N-(5-Chlor-2-thiazolyl)-N'-methylthioharnstoff

N-(5-Chlor-4-methyl-2-thiazolyl)-N'-phenylharnstoff

N-(5-Chlor-4-methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff

N-(5-Chlor-4-methyl-2-thiazolyl)-N'N'-dimethylharnstoff

N-(4,5-Dichlor-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff

N-(4,5-Dichlor-2-thiazolyl)-N'N'-dimethylharnstoff

N-(4,5-Trifluormethyl-2-thiazolyl)-N'-methyl-N'-methoxyharnstoff

009833/1896

BAD ORIGINAL

1567044

N-(4-Trifluormethyl-2-thiazolyl)-N'methylharnstoff
N-[-4-(2-Chloräthyl)-2-thiazolyl]-N'-äthylharnstoff
N-(5-Brom-2-thiazolyl)-N'-butylharnstoff
N-(4-Chlor-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff
N-(4-Chlor-2-thiazolyl)-N'N'-dimethylharnstoff
N-(4-Chlor-2-thiazolyl)-N-monochloracetyl-N'-methyl-N'-phenylharnstoff
N-(4-Chlormethyl-2-thiazolyl)-N'N'-dimethylharnstoff
N-(4-Chlormethyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff
N-(5-Thiocyano-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff
N-(4-Phenyl-5-thiocyano-2-thiazolyl)-N'-propenylharnstoff
N-(5-Carbäthoxy-4-methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff
N-[-4-(2-Hydroxyäthyl)-2-thiazolyl]-N'-[2,4-dichlorphenoxy]-harnstoff
N-(4-Methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff
N-(4-Methyl-2-thiazolyl)-N'N'-dimethylharnstoff
N-(5-Methyl-2-thiazolyl)-N'-phenylharnstoff
N-(5-Methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff
N-(5-Methyl-2-thiazolyl)-N'N'-dimethylharnstoff
N-(4-Methyl-2-thiazolyl)-N'methyl-N'-methoxyharnstoff
N-(4,5-Dimethyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff
N-(4,5-Dimethyl-2-thiazolyl)-N'N'-dimethylharnstoff
N-(4-Methoxy-5-chlor-2-thiazolyl)-N-acetyl-N'-propenylharnstoff
N-[-4-(p-Chlorphenyl)-2-thiazolyl]-N-methyl-N'N'-dimethylharnstoff
N-[-4-(p-Chlorphenyl)-2-thiazolyl]-N'-methylharnstoff
N-[-4-(p-Methoxyphenyl)-2-thiazolyl]-N'-tolylharnstoff

009833/1895

BAD ORIGINAL

Es wurde festgestellt, daß die erfindungsgemässen Verbindungen hervorragende Herbizide sind.

Die Verbindungen werden daher insbesondere zur Hemmung des wachstums oder zur Vertilgung der verschiedensten wildwachsenden unerwünschten Pflanzen wie Gräser, Buschwerk und Sträucher verwendet.

Die Menge der Verbindung, die angewendet werden muß, um eine herbizide Wirkung zu erzielen, hängt von zahlreichen Faktoren ab: von der Art der Verbindung selbst, von der Widerstandsfähigkeit der betreffenden Pflanzenart, von der Bodenbeschaffenheit und von der wachstumsphase der Pflanzen im Zeitpunkt ihrer Behandlung, sowie schließlich davon, ob eine vollständige oder selektive Vertilgung der Vegetation gewünscht wird.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können daher als Totalherbizide oder selektive Herbizide oder auch als wachstumsregulatoren wirken. Sie haben also einen sehr weiten Anwendungsbereich und die Möglichkeiten ihrer Anwendung sind sehr zahlreich, je nach der chemischen Zusammensetzung und der Dosierung der verwendeten herbiziden Verbindung. Man kann sie sowohl vor der Saatebestellung oder der Auspflanzung der Kulturen als auch

009833/1895

nach der Saatbestellung, aber vor dem Aufgehen der Kulturen oder der Unkräuter, oder auch nach dem Aufgehen der Kulturen sowie ganz allgemein in dem wachstumsstadium anwenden, das am besten je nach dem zu lösenden Problem und der Art der Kulturpflanzen entspricht.

In den meisten Fällen werden die erfindungsgemässen substituierten Thiazolylharnstoffe oder -thioharnstoffe in Dosierungen angewendet, die zwischen 0,1 - 30 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,5 und 20 kg/ha, schwanken, wobei die geeignete Dosierung, wie bereits gesagt, von dem gesteckten Ziel, der Art der Anwendung, der Art der zu zerstörenden wildwachsenden Pflanzen und ihrer Wachstumsphase, sowie von der Dauer der gewünschten herbiziden Wirkung abhängt. In der Tat ist eine interessante Eigenschaft von einigen der erfindungsgemässen Thiazolylharnstoff- und Thiazolylthioharnstoffverbindungen die Fortdauer ihrer Wirksamkeit. Zahlreiche Verbindungen dieser Art sind bei geeignetem Ansatz imstande, das Aufsprießen von Unkraut während mehrerer Wochen bis zu mehreren Monaten zu verhindern. Diese Dauerwirksamkeit ist ein sehr vorteilhaftes Merkmal der Erfindung, da auf diese Weise jegliches Auftreten von wildwachsenden Pflanzen während der Gesamtdauer der Kultur verhindert werden kann.

009833/1395
BAD ORIGINAL

Eine weitere überraschende Eigenschaft der neuen Verbindungsklasse ist die hohe Spezifität ihrer Wirkung gegenüber Pflanzen. Bei geeignet gewählter Dosierung vertilgen die Verbindungen bestimmte zweikeimblättrige Unkräuter ohne anderen Kultursorten zu schaden, die ebenfalls zweikeimblättrig sind. Ebenso können wildwachsende Gräser in Getreidefeldern vertilgt werden, z.B. unter Weizen, Gerste, Hafer und Mais, ohne den Kulturpflanzen zu schaden.

Die erfindungsgemässen Derivate des Thiazolylharnstoffs und Thiazolylthioharnstoffs können sowohl einzeln als auch im Gemisch in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln, in Form von Dispersionen wie z.B. einer Öl-in-Wasser oder Wasser-in-Öl Emulsion, als Suspensionen z.B. in Wasser, als Pasten und schließlich auch in Form von Pulvern oder als Granulate, die z.B. Talk, Kaolin oder andere gebräuchliche Füllstoffe enthalten, verwendet werden.

Die Lösungen, Dispersionen, Pasten, Pulver oder Granulate können sehr verschiedene Mengen des Wirkstoffes enthalten, je nach der vorbestimmten Verwendung. So kann z.B. die Konzentration des Wirkstoffes in den Gemischen zwischen 0,5 und 80 Gew.-% liegen.

009833/1895

BAD ORIGINAL

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch mit zahlreichen anderen Zusätzen vermischt werden, die selbst gegenüber den Pflanzen wirksam oder toxisch sind. Einige dieser Zusätze können Feststoffe sein wie z.B. Natriumchlorat und die Natriumborate. Sie können auch flüssig sein wie bestimmte Derivate des Steinkohlenteers (Kreosot), einfache oder substituierte Erdölprodukte Phenole, wie z.B. Kerosin, Gasöl und Heizöl. Es kann auch vorteilhaft sein, den Ansätzen Düngemittel zuzusetzen, die die bekannten Elemente wie Kalium, Phosphor und Stickstoff, sowie gegebenenfalls Spurenelemente wie Eisen, Mangan, Zink, Magnesium, Kobalt und Kupfer enthalten.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung können die Derivate des Thiazolylharnstoffs oder des Thiazolylthioharnstoffs mit anderen bekannten pestiziden Mitteln vermischt werden, z.B. mit fungiziden, bakteriziden, insektiziden und herbiziden Mitteln, wobei entweder durch eine synergistische Wirkung infolge der Vereinigung von zwei oder mehreren Wirkstoffen oder einfach durch den Beitrag zu einer erhöhten herbiziden Mehrfachwirkung die biologische Aktivität erhöht wird. So kann z.B. mindestens ein Stoff der folgenden Verbindungsklassen

009833/1895

von sehr unterschiedlicher chemischer Struktur und biologischer Wirksamkeit zugesetzt werden. Nitrophenole, Chlorphenole, Chlornitrophenole; substituierte Aryloxyalkylcarbonsäuren, Polychlorphenylessigsäuren, halogenierte Alkylcarbonsäuren, Phenylalkylcarbonsäuren, halogenierte Benzoesäuren und ihre Derivate wie Salze, Ester, Amine, Amide und Imide; halogenierte Carbamate, substituierte Thiocarbamate und Thiolo-carbamate, Ester der Dithiocarbaminsäure, Alkylisothiocyanate, Mono- oder disubstituierte Amide; di-, tri- oder tetrasubstituierte Arylalkylharnstoffe, substituierte Triazine, Aminotriazol, substituierte Benzothiazole; Hydrazide, Urazilderivate; Dipyridiniumsalze; quaternäre Ammoniumsalze; mineralische Herbizide wie z.B. Bichromate, Alkalicyanate, Natriumarsenit, Ammoniumsulfomat u.a..

Bevorzugt verwendet werden folgende spezifische Verbindungen der oben aufgeführten Klassen: Pentachlorphenol, Dinitrokresol, Dinitrobutylphenol, Natrium-2,4-dichlorphenoxyacetat, Natrium-2,3,6-trichlorbenzoat, Natriummonochloracetat oder -trichloracetat, Isopropyl-N-phenylcarbamate, Äthyl-N,N-dipropylthiolo-carbamate; N,N-Dimethyldiphenylacetamid, N-Phenyl-N'-N'-dimethylharnstoff, 2-Chlor-2,6-bis(äthylamino)-⁸-triazin, 3-amino-1,2,4-triazol, 2,6-Dichlor-benzonitril, Maleinsäurehydrazid, 2-Chlorbenzothiazol, 1,1'-Dibromäthylen, 2,2'-Bipyridinium und Methylisothiocyanat.

009833/1895

Schließlich können, gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung, den verschiedenen aufgeführten Ansätzen ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel zugesetzt werden, die anionisch, kationisch oder nichtionisch sein können und z.B. aus folgenden Stoffen ausgewählt sein können:

Natriumalkylnaphthalinsulfonate, Natriumcetylsulfat, Natriumoleylsulfat, Natriumlaurylsulfat, Natrium-N-methyl-N-oleyltaurat, Natriumoleylisothionat, Natrium-ligninsulfat^{on}, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Alkanolamide von Fettsäuren, Natrium-di(2-äthylhexyl)-sulfosuccinat, sulfonierte Monoglyceride von Kokosnußölen, Alkyltrimethylammoniumchloride, Alkylbenzyldimethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid, Methoxysulfonat von Oleoyldiäthylmethyläthylendiamin, Lauryläther von Polyäthylenglykol, Alkylphenoläther von Polyoxyäthylen, Polyäthylenglykolstearat, Polypropylen-glykolstearat, Kondensationsprodukte aus Polypropylen-glykol und Äthylenoxyd, Tallölsäureester von Polyäthylenglykol, Sorbitmonopalmitat, Sorbitmonooleat, tris(Polyoxyäthylen)-sorbitmonolaurat, tris(Polyoxyäthylen)-sorbit-monooleat, Kondensationsprodukt von n-Dodecylmercaptan und Äthylenoxyd.

In den folgenden Beispielen wird die Herstellung und die Wirksamkeit der erfindungsgemässen Verbindungen beschrieben.

009833/1895

Beispiel 1

N-(5-Chlor-2-thiazoly)-N'-methylharnstoff.

Eine stark gerührte Lösung von 9,5 g 2-Amino-5-chlorthiazol in 35 cm³ Dimethylsulfoxyd wurde tropfenweise mit 4,8 g Methylisocyanat versetzt. Die Temperatur der Lösung stieg dabei auf etwa 56°C an. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch auf 45°C abgekühlt und durch eine Zusatzheizung 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Darauf wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in 500 cm³ siedendem Aceton unter Zusatz von Holzkohle aufgenommen und die Lösung filtriert. Beim Abkühlen schieden sich im Filtrat weiße glänzende Kristalle ab. Die zentrifugierte und getrocknete Verbindung schmolz bei 271 bis 271,5°C. Die Ausbeute betrug etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Amin.

Elementaranalyse:

	C	H	Cl	S
Gefunden für C ₅ H ₆ ClN ₃ OS	31,83	3,19	18,39	16,70%
Berechnet für C ₅ H ₆ ClN ₃ OS	31,33	3,15	18,50	16,73%

Beispiel 2

N-(5-Chlor-4-methyl-2-thiazolyl)-N'-phenylharnstoff.

Es wurden 5 g 2-Amino-5-chlor-4-methylthiazol in 50 cm³ Acetonitril gelöst und tropfenweise bei Raumtemperatur mit 4,1 g

009833/1895

Phenylisocyanat versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde stufenweise auf 50°C erwärmt und das Gemisch 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Das Gemisch wurde abgekühlt, der gebildete Niederschlag abzentrifugiert und aus Acetonitril unter Zusatz von Holzkohle umkristallisiert. Es wurden 6,75 g eines weissen Pulvers vom Schmelzpunkt 252°C erhalten. Die Ausbeute betrug 75 Gew.-%.

Elementaranalyse:

	C	H	N	Cl
Gefunden für $C_{11}H_{10}ClN_3OS$	49,34	3,76	15,70	13,25%
Berechnet für $C_{11}H_{10}ClN_3OS$	49,46	3,62	15,90	13,29%

Beispiel 3

N-(5-Methyl-2-thiazolyl)-N'-phenylharnstoff.

Eine Suspension von 7 g 2-Amino-5-methylthiazol in 50 cm³ Acetonitril wurde langsam mit 7,0 g Phenylisocyanat versetzt. Während der Zugabe stieg die Temperatur stufenweise auf 48°C an und das Amin wurde vollständig gelöst. Die Lösung wurde 20 min bei 48°C gehalten. Dabei fiel ein neuer unlöslicher Anteil an. Schließlich verfestigte sich das Gemisch. Es wurde 4 h stehengelassen, darauf zentrifugiert, die Kristalle mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 12,45 g eines weissen kristal-

009833/1895

linen Pulvers mit dem Schmelzpunkt 195 bis 196°C erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 87 Gew.-%.

Beispiel 4

N-(2-Thiazolyl)-N'-phenylharnstoff

Es wurde gemäß Beispiel 3 gearbeitet und der N-(2-Thiazolyl)-N'-phenylharnstoff als feines weißes Pulver vom Schmelzpunkt 171°C in einer Ausbeute von 96 % erhalten. Nach der Umkristallisation aus 50 %iger Essigsäure stieg der Schmelzpunkt auf 173°C an.

Elementaranalyse:

	C	H	N	S	
Berechnet für $C_{19}H_9N_3OS$	54,78	4,14	19,16	14,62	%
Gefunden für $C_{19}H_9N_3OS$	54,77	3,91	19,23	14,48	%

Beispiel 5

N-(2-Thiazolyl)-N'-methylharnstoff

Einer Suspension von 10 g 2-Aminothiazol in 25 cm³ Acetonitril mit 2 Tropfen Triäthylamin wurden langsam 6 g Methylisocyanat zugesetzt. Die Reaktion war leicht exotherm und die Temperatur stieg auf

009833/1895

66°C an. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch auf 50°C abgekühlt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Der N-(2-Thiazolyl)-N'-methylharnstoff fiel als weißer, kristalliner Niederschlag aus, der abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute des Rohproduktes betrug 15,45 g oder 78 %. Es schmolz bei 215°C. Nach der Umkristallisation aus absolutem Alkohol bei -30°C stieg der Schmelzpunkt auf 218°C an. Die Verbindung wurde in Form von weißen, glänzenden Nadeln in einer Gesamtausbeute von 94 % erhalten.

Elementaranalyse:

	C	H	N	O	S
Berechnet für $C_5H_7N_3OS$	38,20	4,49	28,73	10,18	20,40 %
Gefunden für $C_5H_7N_3OS$	37,77	4,35	28,84	10,52	20,90

Beispiel 6

N-(5-Thiocyano-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff

Es wurden 33,6 g 2-Amino-5-thiocyanothiazol in 580 cm³ Acetonitril bei 80°C gelöst, die Lösung stark gerührt und mit 17,1 g Methylisocyanat versetzt. Es wurde weitergerührt und die Temperatur 8 h bei 80°C gehalten. Beim Abkühlen fiel der substituierte Harnstoff in Form eines feinen, leicht rosafarbenen Pulvers aus,

009833/1895

das abzentrifugiert und getrocknet wurde. Die Ausbeute des Rohproduktes betrug 38,9 g oder 86,5 %. Die Verbindung schmolz bei 225°C. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurden kleine, glänzende, hellgelbe Plättchen vom Schmelzpunkt 226° erhalten.

Elementaranalyse:

	C	H	N	S	
Berechnet für $C_6H_6N_4OS_2$	33,63	2,82	26,15	29,92	%
Gefunden für $C_6H_6N_4OS_2$	33,42	2,74	25,96	29,90	%

Beispiel 7

N-(5-Carbäthoxy-4-methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff

Es wurden gemäß Beispiel 1 Methylisocyanat und 2-Amino-4-methyl-5-carbäthoxythiazol miteinander umgesetzt und eine Verbindung erhalten, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus absolutem Athanol bei 262°C lag. Die Ausbeute betrug 75,5 %.

Elementaranalyse:

	C	H	N	O	S	
Berechnet für $C_9H_{13}N_3O_3S$	44,43	5,38	17,27	19,72	13,17	%
Gefunden für $C_9H_{13}N_3O_3S$	44,03	4,83	17,44	19,92	13,50	%

009833/1895

Beispiel 8

N-(4-Methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff

Es wurden gemäß Beispiel 5 Methylisocyanat und 2-Amino-4-methylthiazol miteinander umgesetzt und eine Verbindung erhalten, die nach der Umkristallisation aus Acetonitril bei 212°C schmolz. Die Ausbeute betrug 93 %.

Elementaranalyse:

	C	H	N	O	S
Berechnet für $C_6H_9N_3OS$	42,09	5,30	24,54	9,34	18,73 %
Gefunden für $C_6H_9N_3OS$	41,81	5,08	24,83	9,32	18,67 %

Beispiel 9

N-(4-Trifluormethyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff

Es wurden gemäß Beispiel 6 Methylisocyanat und 2-Amino-4-trifluormethylthiazol miteinander umgesetzt und eine Verbindung erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol bei 254°C schmolz. Die Ausbeute betrug 57 %.

Elementaranalyse:

	C	H	N	F	S
Berechnet für $C_6H_6F_3N_3OS$	32,00	2,69	18,66	25,31	14,24 %
Gefunden für $C_6H_6F_3N_3OS$	32,23	2,88	18,76	25,20	14,45 %

009833/1895

Beispiel 10

N-[4-(p-Chlorphenyl)-2-thiazolyl]-N'-methylharnstoff

Es wurden gemäß Beispiel 5 Methylisocyanat und 2-Amino-4-(p-chlorphenyl)-thiazol miteinander umgesetzt und eine Verbindung erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 232,5°C schmolz. Die Ausbeute betrug 97 %.

Elementaranalyse:

	C	H	Cl	N	S
Berechnet für $C_{11}H_{10}ClN_3OS$	49,34	3,76	13,24	15,69	11,97 %
Gefunden für $C_{11}H_{10}ClN_3OS$	49,16	3,64	13,30	15,52	11,96 %

Beispiel 11

N-(5-Chlor-4-methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff

Das Gemisch von 6,1 g 2-Amino-5-chlor-4-methylthiazol-chlorhydrat und 25 cm³ Pyridin wurde auf 35 - 40°C erwärmt. Darauf wurden während 15 min 2,1 g Methylisocyanat zugesetzt. Das Gemisch wurde 3 h auf 50°C erwärmt und gerührt. Nach dem Abkühlen wurde es schnell auf 500 g Eis ausgegossen. Der gebildete Niederschlag wurde abzentrifugiert und aus Acetonitril umkristallisiert. Die Verbindung fiel in Form eines weißen Pulvers vom Schmelzpunkt 237°C an. Die Ausbeute betrug 75 %.

009833/1895

Elementaranalyse:

	C	H	N	Cl	S
Berechnet für $C_6H_8ClN_3OS$	35,04	3,92	20,43	17,24	15,59 %
Gefunden für $C_6H_8ClN_3OS$	35,06	3,70	20,23	17,09	15,64 %

Beispiel 12

N-(5-Chlor-2-thiazolyl)-N-methylthioharnstoff

Es wurden 1,5 g Methylisothiocyanat und 2,7 g 2-Amino-5-chlorthiazol in 42 g Pyridin aufgelöst. Diese Lösung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde sie in überschüssiges Wasser eingegossen. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der erhaltene N-(5-Chlor-2-thiazolyl)-N'-methylthioharnstoff wurde aus Aceton unter Zusatz von Holzkohle umkristallisiert. Der Schmelzpunkt betrug 199°C.

Elementaranalyse:

	C	H	N	Cl	S
Berechnet für $C_5H_6ClN_3S_2$	28,91	2,91	20,23	17,06	30,87 %
Gefunden für $C_5H_6ClN_3S_2$	29,56	3,0	20,17	16,59	31,12 %

Beispiel 13

N-(5-Chlor-4-methyl-2-thiazolyl)-N',N'-dimethylharnstoff

Ein Gemisch von 38,4 g Pyridin und 22,7 g Dimethyl-

009833/1885

carbaminsäurechlorid wurde auf $+5^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Darauf wurden in kleinen Anteilen 29,7 g 2-Amino-5-chlor-4-methylthiazol zugesetzt. Die Reaktion war leicht exotherm und die Temperatur stieg auf 16°C an. Man ließ das Gemisch 1 h stehen und erhitze darauf 3 h auf 60°C . Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch ⁱⁿ 1 l Eiswasser ausgegossen, das stark gerührt wurde, damit sich das Produkt nicht zusammenklumpte. Die gebildeten braunen Kristalle wurden abzentrifugiert, aus 1,5 l 50 %iger Essigsäure umkristallisiert, filtriert und mit Wasser neutral gewaschen. Die Verbindung schmolz bei 163°C . Die Ausbeute betrug 42,5 %.

Elementaranalyse:

	C	H	Cl	S
--	---	---	----	---

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{OS}$	38,26	4,59	16,15	14,59 %
--	-------	------	-------	---------

Gefunden für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{OS}$	38,29	4,22	16,15	14,59 %
---	-------	------	-------	---------

Beispiel 14

N-(4,5-Dimethyl-2-thiazoly1)-N'-methylharnstoff

Es wurden gemäß Beispiel 5 2-Amino-4,5-dimethylthiazol und Methylisocyanat miteinander umgesetzt und eine Verbindung erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton einen Schmelzpunkt von $184,5^{\circ}\text{C}$ hatte. Die Ausbeute betrug 84 %.

Elementaranalyse:

	C	H	N	O
--	---	---	---	---

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$	45,38	5,98	22,67	8,63 %
--	-------	------	-------	--------

Gefunden für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$	45,33	5,66	22,97	8,83 %
---	-------	------	-------	--------

009833/1895

Beispiel 15 bis 20

Es wurde die Wirksamkeit von N-(5-Chlor-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff gegenüber verschiedenen Pflanzen im Gewächshaus untersucht. Der Wirkstoff wurde in vier verschiedenen Dosierungen angewendet und es wurde gemäß der folgenden zwei Arbeitsweisen gearbeitet:

- a) Behandlung nach der Aussaat, aber vor dem Aufgehen der Pflanzen (Tabelle 1 bis 3).
- b) Behandlung nach dem Aufgehen, sobald die Pflänzchen eine Grösse von etwa 5 bis 15 cm erreicht hatten. (Tabelle 4 bis 6).

Die Pflanzen wurden mit einer wässrigen Suspension eines benetzbaren Pulvers mit 20 Gew.-% Wirkstoff besprüht.

In den folgenden Tabellen ist die prozentuale Verteilung der behandelten Pflanzen wiedergegeben.

009833/1895

Tabelle 1

Graminaceen nach 37 Tagen

		Wirkstoff kg/ha			
		0,5	1	2	4
Gerste	(Hordeum distichum)	0	15	15	100
Mais	(Zea mays)	0	15	20	80
Hafer	(Avena sativa)	0	20	100	100
Weizen	(Triticum vulgare)	0	35	100	100
wilder Hafer	(Avena fatua)	5	30	100	100
"Panisse"	(Echinochloa crusgalli)	5	65	98	98
Hirse	(Panicum miliaceum)	5	98	100	100
Raygras	(Lolium italicum)	75	98	100	100
Fuchsschwanz	(Alopecurus agrestis)	90	100	100	100

Tabelle 2

Zweikeimblättrige Pflanzen nach 37 Tagen

		Wirkstoff kg/ha			
		0,5	1	2	4
Erbsen	(Pisum sativum)	0	0	0	3
Tomaten	(Solanum esculentum)	0	0	0	95
Karotten	(Daucus carotta)	15	100	100	100
Flachs	(Linum usitatissimum)	20	100	100	100
Buchweizen	(Polygonum fagopyrum)	98	98	100	100
Tausendschön	(Amarantus spp.)	98	100	100	100
Raps	(Brassica napus)	100	100	100	100

Bei den Versuchen der folgenden Tabelle wurde das Mittel in Form eines Breies aus einem benetzbaren Pulver mit 5 Gew.-% Wirkstoff angewendet.

009833/1895

COPY

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle 3

Verschiedene Pflanzen, in Schüsseln gezogen

		nach 10 Tagen				nach 30 Tagen			
		Wirkstoff kg/ha				Wirkstoff kg/ha			
		10	15	20	30	10	15	20	30
Senf	(Sinapis arvensis)	80	100	-	100	100	100	100	100
⁺ Kapuziner- kresse	(Tropaeolum majus, Varietät Nanum)	0	0	-	0	0	0	-	0
Hafer	(Avena sativa)	40	75	-	75	100	100	100	100

⁺Keine Vertilgung, aber leichte Phytotoxizität ab 10 kg/ha

Die Tabellen 1 bis 3, zeigen, daß der N-5-(Chlor-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff ein Herbizid ist, das sowohl Graminaceen als auch zweikeimblättrige Pflanzen vertilgt und somit eine bedeutsame Mehrfachwirkung besitzt. Ausserdem ist dieses Herbizid sehr wirksam, da es bestimmte Pflanzenarten (Fuchsschwanz, Raps, Buchweizen) bereits bei einer Dosierung von 0,5 kg/ha ^{etwa 100%ig} vertilgt. Weiterhin zeigt der Wirkstoff eine völlig unerwartete und bemerkenswerte selektive herbizide Wirksamkeit: bei einer Dosierung von 0,5 kg/ha wird der Fuchsschwanz zu 90% vertilgt, während Weizen nicht angegriffen wird. Ausserdem wirkt das Herbizid selektiv gegenüber Erbsen und Tomaten, während bei gleicher Dosierung andere zweikeimblättrige Pflanzen wie Karotten,

009833/1896

COPY
ORIGINAL INSPECTED

- 25 -
26

Flachs und Raps vollständig vertilgt werden. Bei einer Dosierung von 4 kg/ha wurden alle Versuchspflanzen mit Ausnahme von Erbsen und Kapuzinerkresse praktisch vollständig vertilgt. Der Wirkstoff kann daher als Totalunkrautvertilgungsmittel verwendet werden.

Die folgenden Tabellen 4 und 5 geben die Versuche wieder, die bei Behandlung nach dem Aufgehen bei verschiedenen Graminaceen (Tabelle 4) und bei zweikeimblättrigen Pflanzen (Tabelle 5) im Gewächshaus unter Verwendung eines benetzbaren Pulvers mit 20% Wirkstoff erzielt wurden. Die Beobachtungen wurden 34 Tage nach der Behandlung gemacht.

Tabelle 4

	Wirkstoff kg/ha			
	0,5	1	2	4
Weizen	0	0	0	0
Gerste	0	0	0	0
wilder Hafer	0	0	0	10
Hafer	0	0	0	20
Mais	0	0	0	25
Raygras	5	85	90	96
Fuchsschwanz	10	92	98	98
"Panisse"	80	100	100	100

009833/1895

- 28 -

27

Tabelle 5

	Wirkstoff kg/ha			
	0,5	1	2	4
Erbsen	0	0	0	0
Raps	0	0	0	5
Flachs	5	20	35	70
Karotten	5	40	80	98
Buchweizen	15	60	65	90

Tabelle 6

Behandlung nach dem Auskeimen mit einer wässrigen Dispersion
mit 5 Gew.-% Wirkstoff

	Wirkstoff kg/ha	Senf	Kapuziner- kresse +	Hafer
nach 10 Tagen	2,5	0	0	0
	5	0	0	0
	10	80	0	15
	15	80	0	20
	20	80	-	20
	30	80	0	20
nach 1 Monat	2,5	100	0	0
	5	100	0	20
	10	100	0	95
	15	100	0	100
	20	100	-	100
	30	100	0	100

+ Keine Vertilgung, aber leichte Phytotoxizität ab 10 kg/ha

009833/1895

- 27 -

28

Die Ergebnisse der Tabellen 4 bis 6 zeigen, daß bei der Behandlung nach dem Auskeimen das Herbizid in einer Dosierung von 1 kg/ha 92 % des Ruchsschwanzes vertilgte, während selbst bei doppelter Dosierung Weizen, Gerste und sogar wilder Hafer überhaupt nicht angegriffen wurde. Bei einer Dosierung von 2,5 kg/ha wurde Senf 1 Monat nach der Behandlung vollständig vertilgt, während Hafer nicht angegriffen wurde.

Beispiel 21 bis 23

Es wurden Versuche im freien Feld mit N-(5-Chlor-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff durchgeführt und die Pflanzen in derselben Weise wie in Beispiel 15 - 20 behandelt.

a) Frühjahrsgerste

sobald sich bei den Getreidepflanzen 3 Blätter entwickelt hatten, wurde die Kultur nach dem Auskeimen mit 0,75 bis 1,25 kg/ha Wirkstoff behandelt. Als Unkräuter waren Gänsefuß (*Chenopodium* sp.) und Goldlack (*Raphanus raphanistrum*) anwesend. 64 Tage nach der Behandlung war die unkrautvertilgende Wirkung sehr gut.

009833/1895
BAD ORIGINAL

b) Herbstweizen

Der Herbstweizen wurde vor dem Auskeimen in einer Menge von 1,5 kg/ha Wirkstoff behandelt. Nach 3 Monaten war praktisch aller anwesender Fuchsschwanz und Goldlack vertilgt, während der Weizen nicht angegriffen wurde.

c) Erbsen

Die Erbsen wurden beim Aufgehen der Saat mit 1 - 2 kg/ha Wirkstoff behandelt, die Selektivität war vollkommen und 45 Tage nach der Behandlung waren die vorhandenen Unkräuter Vogelknöterich (*Polygonum aviculare*), Windenknöterich (*Polygonum convolvulus*) und Gänsefuß (*Chenopodium* sp.) vollständig vertilgt.

Beispiel 24 bis 27

Es wurde die Wirksamkeit von N-(5-Chlor-4-methyl-2-thiazolyl)-N-methylharnstoff gegenüber verschiedenen Pflanzen im Gewächshaus untersucht. Der Wirkstoff wurde in den in den folgenden Tabellen angegebenen vier verschiedenen Dosierungen angewendet und es wurde nach zwei Arbeitsverfahren gearbeitet:

- a) nach der Aussaat und vor dem Aufgehen der Pflanzen und
- b) nach dem Aufgehen der Pflanzen, sobald die Pflänzchen eine Grösse von etwa 5 bis 15 cm erreicht hatten.

Das Mittel wurde als wässrige Suspension eines benetzbaren Pulvers mit 20 Gew.-% Wirkstoff zerstäubt. Als Ergebnis ist die prozentuale Vertilgung der behandelten Pflanzen angegeben.

Tabelle 7

Graminaceen nach 41 Tagen, vor dem Aufgehen behandelt.

	Wirkstoff kg/ha			
	1	2	4	8
Weizen	0	0	0	0
Mais	0	0	0	0
"Panissee"	0	0	0	15
Gerste	0	0	0	70
Hafer	0	0	10	25
Hirse	0	0	10	98
Raygras	0	20	90	100
Fuchsschwanz	0	5	55	95

009833/1895

BAD ORIGINAL

Tabelle 8

Zweikeimblättrige Pflanzen nach 41 Tagen
vor dem Aufgehen behandelt

	Wirkstoff kg/ha			
	1	2	4	8
Erbsen	0	0	0	0
Bohnen (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	0	0	0	0
Tomaten	0	0	0	25
Sonnenblumen (<i>Helianthus annuus</i>)	0	5	0	35
Buchweizen	0	0	5	40
Raps	0	0	10	98
Flachs	0	65	100	100
Karotten	0	98	100	100

In den folgenden Tabellen 9 und 10 sind die Versuchsergebnisse aufgeführt, die bei der Behandlung nach dem Aufgehen bei verschiedenen Graminaceen (Tabelle 9) und zweikeimblättrigen Pflanzen (Tabelle 10) im Gewachshaus erzielt wurden. Die Beobachtungen 42 Tage nach der Behandlung gemacht.

Tabelle 9

	wirkstoff kg/ha			
	1	2	4	8
Mais	0	0	0	0
Hirse	0	0	0	50
"Panisse"	0	0	20	30
Hafer	0	0	30	100
Fuchsschwanz	0	0	70	90
Gerste	0	20	50	100
Weizen	0	24	50	98
Raygras	0	70	95	100

Tabelle 10

	wirkstoff kg/ha			
	1	2	4	8
Erbsen	0	0	0	0
Raps	0	0	0	0
Sonnenblumen	0	0	0	50
Bohnen	0	30	40	40
Tomaten	0	30	70	90
Buchweizen	60	60	60	80
Flachs	60	60	90	95
Karotten	60	80	90	100

009833/1895

33

Die Tabellen 7 - 10 zeigen, daß sowohl bei der Behandlung vor dem Aufgehen als auch bei der Behandlung nach dem Aufgehen bei Dosierungen von 4 - 8 kg/ha Wirkstoff eine deutliche herbizide Wirksamkeit zu beobachten ist.

Bei der Behandlung vor dem Aufgehen wird eine selektive Unkrautvertilgung erzielt, da Weizen, Mais, Bohnen und Erbsen nicht angegriffen werden (Tabellen 7 und 8) während Fuchsschwanz zu 55 - 95 % und Raygras zu 90 - 100 % vertilgt wird. Bei der Behandlung nach dem Aufgehen wird eine selektive Unkrautvertilgung bei Mais und bei Erbsen erzielt (Tabelle 9 und 10), da Fuchsschwanz zu 70 - 90 % und Raygras zu 95 - 100 % vertilgt werden.

Beispiele 28 - 33

Es wurde gemäß Beispiele 15 - 20 die herbizide Wirkung von verschiedenen substituierten Thiazolyiharnstoffen bei einer Dosierung von 8 kg/ha Wirkstoff geprüft. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 11 und 12 zusammengefasst und als prozentuale Vertilgung der behandelten Pflanzen wiedergegeben.

Tabelle 11

1567044

Graminaceen nach 46 Tagen

Beispiel	28	29	30
wirkstoff	N-(4-Methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff	N-(5-Chlor-4-methyl-2-thiazolyl)-N',N'-dimethylharnstoff	N-(4-Trifluor-methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff
Mais	0	0	0
weizen	0	0	60
Gerste	0	0	20
Hafer	20	0	90
Hirse	0	20	100
"Panisse"	10	80	20
Raygras	20	70	60
Fuchsschwanz	40	95	98

Tabelle 12

Zweikeimblättrige Pflanzen nach 46 Tagen

Beispiel	31	32	33
wirkstoff	N-(4-Methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff	N-(5-Chlor-4-methyl-2-thiazolyl)-N',N'-dimethylharnstoff	N-(4-Trifluor-methyl-2-thiazolyl)-N'-methylharnstoff
Erbsen	20	0	95
Bohnen	0	0	70
Sonnenblumen	95	0	100
Tomaten	20	40	100
Buchweizen	90	30	100
Raps	85	60	100
Flachs	95	95	100
Karotten	98	100	100

009833/1895

35

Die Verbindungen der Beispiele 29 und 32 greift Weizen, Mais, Gerste und Hafer sowie Bohnen, Erbsen und Sonnenblumen nicht an, während sie Fuchsschwanz zu 95 %, Raygras zu 70 % und Panisse zu 80 % vertilgt.

Die Verbindung der Versuche 30 und 33 zeigt eine starke aber wenig selektive Wirksamkeit. Sie vertilgt vollständig Hirse und Raps, während Mais die einzige Kulturpflanze zu sein scheint, die sie verträgt.

Die Verbindung der Versuche 28 und 31 greift wei-
zen, ^{Hirse} Mais, Gerste und Bohnen nicht an, vertilgt aber Raps zu 85 %.

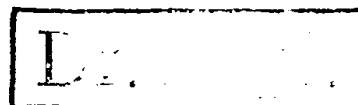
Beispiel 34

Hirse wurde vollständig vertilgt, wenn N-(2-Thiazolyl)-N'-methylharnstoff gemäß den Beispielen 15 - 20 vor dem Aufgehen in einer Dosierung von 10 kg/ha Wirkstoff angewendet wurde.

Patentansprüche

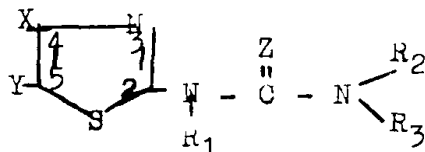
009833/1895

BAD ORIGINAL



PATENTANSPRÜCHE

1. Pestizides insbesondere herbizides Mittel,
gekennzeichnet durch eine Verbindung
der allgemeinen Formel



als Wirkstoff, worin X und Y gleich oder verschieden
sein können und Wasserstoff, ein Halogenatom, eine
Thiocyan-, Cyan-, Carboxyl-, Alkoxycarbonyl-, Amino-,
Hydroxyl- oder Hydroxyalkylgruppe, einen gegebenenfalls
mit Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit
1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls halogenier-
ten Aryl-, Alkylaryl-, Alkoxyaryl-, oder Aryloxyrest
oder einen Alkylaryloxyrest bedeuten, Z ein Sauerstoff-
oder Schwefelatom bedeutet, R₁ Wasserstoff, einen Alkyl-,
Alkoxy-, Alkenyl-, Alkenoxy- oder Alkinyrest mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls halogenierten
Alkylacyl oder Arylacylrest oder einen Alkylarylacyl-
oder Alkoxyarylacylrest bedeutet, R₂ und R₃ Wasserstoff,
einen Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl-, Alkenoxy- oder Alkinyrest
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls haloge-
nierten Alkylaryl- oder Arylrest oder einen Aryloxyrest be-

009833/1895

deuten, mit der Einschränkung, daß R_2 und R_3 nicht gleichzeitig Wasserstoff in derselben Verbindung bedeuten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 80 Gew.-% Wirkstoff enthält.

3. Anwendung des Mittels nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Mittel in einer Menge von 0,1 bis 30 kg/ha anwendet.

728153

009833/1895